

PRODUCTION OF LANTHANUM STRONTIUM COBALTATE POWDER

Patent Number: JP6171954
Publication date: 1994-06-21
Inventor(s): NISHIHARA AKIRA; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI MATERIALS CORP
Requested Patent: JP6171954
Application Number: JP19920349974 19921203
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G51/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To efficiently obtain lanthanum strontium cobaltate powder excellent in electric conductivity by preparing an aq. soln. contg. acetates of Sr, La and Co in a prescribed ratio, drying the soln. in a moment and carrying out firing at a specified temp.

CONSTITUTION: An aq. soln. contg. acetates of Sr, La and Co in $x:(1-x):1$ ratio ($0.01 \leq x \leq 0.6$) of Sr:La:Co is prep'd. and dried in a moment by spray drying or other method. Firing is then carried out at ≥ 500 deg.C to obtain the objective lanthanum strontium cobaltate powder having a compsn. represented by the formula. Since strontium is substd. for part of lanthanum in lanthanum cobaltate, electric conductivity can be enhanced. Since acetates of Sr, La and Co are used as starting materials, ununiformity in the compsn. can be avoided and firing at a relatively low temp. is enabled.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-171954

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 G 51/00

識別記号

府内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号 特願平4-349974

(22)出願日 平成4年(1992)12月3日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一 (外1名)

(54)【発明の名称】 コバルト酸ランタンストロンチウム粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 コバルト酸ランタンストロンチウム粉末の効率的な製造方法の提供。

【構成】 コバルト、ランタン、ストロンチウムの酢酸塩をコバルト、ランタン、ストロンチウムが目的コバルト酸ランタンストロンチウムの組成と同じ割合になるように含む水溶液を調製しこれを瞬時に乾燥した後に焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Sr_{1-x}La_xCoO_3$ ($x = 0.01 \sim 0.6$) の組成式からなるコバルト酸ランタンストロンチウム粉末の製造方法であって、 Sr 、 La 、 Co の酢酸塩を Sr と La と Co を前記組成式の割合で含む水溶液とし、これを瞬時に乾燥し、その後 $500^{\circ}C$ 以上で焼成することからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は主として電極材料として使用されるコバルト酸ランタンのランタンの一部をストロンチウムで置き換えることにより電気伝導性を高めたコバルト酸ランタンストロンチウム微粉末の新規な製造方法に関するものであり、耐久性、電気安定性に優れた導電性材料を提供する。

【0002】

【従来技術とその問題点】 従来からコバルト酸ランタンのランタンの一部をストロンチウムに置き換えることにより電気伝導性が増すことが知られており、原料組成である Sr 、 La 、 Co の酸化物、炭酸塩、あるいは水酸化物の混合物を $1200^{\circ}C$ 以上の高温で焼成して合成する方法が知られている。しかし、これらの方法では La を Sr で置換するのに $1200^{\circ}C$ 以上の高温を必要とし、さらに酸化物、炭酸塩、あるいは水酸化物を混合して出発物質とするため組成が不均一な粉末であり、電気的信頼性に劣るといわれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は電気伝導性に優れ、かつ信頼性の高いコバルト酸ランタンストロンチウム化合物を得ることを目的としている。

【0004】

【問題解決の知見及び手段】 本発明者はできるだけ低温で均一な組成のコバルト酸ランタンストロンチウム粉末を得る方法について鋭意検討した結果、酢酸塩を出発原料とし、かつ瞬時に乾燥したのち焼成することによりコバルト酸ランタンストロンチウム粉末を得る方法を見出した。本発明によれば、 Sr 、 La 、 Co の酢酸塩がいずれも水によく溶解するため均一な混合が可能となり、化合物の組成比を一定に保つことができる。また、瞬時に乾燥することにより酢酸塩の溶解度差による組成の不均一さを避けることができる。これらにより La を Sr で置換するのに必要な加熱処理温度を低くすることができる。

【0005】

【発明の構成】 本発明は、 $Sr_{1-x}La_xCoO_3$ ($x = 0.01 \sim 0.6$) の組成式からなるコバルト酸ランタンストロンチウム粉末の製造方法であって、 Sr 、 La 、 Co の酢酸塩を Sr と La と Co を前記組成式の割合で含む水溶液とし、これを瞬時に乾燥し、その後 $500^{\circ}C$ 以上で焼成することからなる方法を提供する。本発

10

20

30

40

50

明に用いられる Sr 、 La 、 Co の酸化物、炭酸塩、あるいは水酸化物を酢酸に溶解して酢酸塩としても使用できる。本発明の製造上の特徴は上記酢酸塩の混合水溶液を瞬時に乾燥することであり、これによって混合組成を均一に保つことができる。 Sr 、 La 、 Co の酢酸塩の水に対する溶解度はそれぞれ異なり、緩慢に乾燥すると酢酸ランタンの溶解度が小さいために独立した核として析出するため不均一混合物になる。また Sr 、 La 、 Co の混合水溶液を加水分解させて共沈水酸化物等の混合物を得る方法も溶解度、比重差から均一な組成の混合物を得にくく、 La を Sr で置換するのに高い温度を必要とし微粒子粉末を得ることができない。本発明においては瞬時に乾燥する方法として酢酸塩の混合水溶液を噴霧乾燥する方法がとられる。噴霧乾燥機は市販されている装置でよく、 $200 \sim 300^{\circ}C$ で乾燥される。ここでの乾燥物は Sr 、 La 、 Co の混合酢酸塩の状態である。噴霧乾燥後、 Sr をコバルト酸ランタンに固溶させるための焼成が行なわれる。本発明における焼成温度は $500^{\circ}C$ 以上であり、この範囲内での熱処理により Sr がコバルト酸ランタンに十分に固溶拡散し、高い導電性を有するコバルト酸ランタン化合物を得ることができる。この範囲外、 $500^{\circ}C$ より低い温度での熱処理では Sr の固溶拡散が不十分であり、かつコバルト酸ランタンストロンチウムの結晶性も不十分で電気抵抗が x の値が増加するに従い、つまり La の一部が Sr に置き変わるに従い粉末比抵抗が大きくなり、 La を Sr で置換した効果がなくなる。

【0006】

【発明の具体的な開示】 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。但し、以下の実施例は本発明を制限するものではない。

【実施例1】 酢酸ランタン 1.5 水和物 $400g$ と酢酸ストロンチウム 1.5 水和物 $62.6g$ と酢酸コバルト 4 水和物 $349.3g$ を 31 に溶解して均一混合水溶液とした。その混合水溶液を噴霧乾燥機（ヤマト科学 DL-40）に $25cc/min$ で送り $270^{\circ}C$ で噴霧乾燥した。その後、電気マッフル炉で $800^{\circ}C$ 、2時間焼成した。ここで得られた粉末を粉碎した後、圧粉体（ $50kg/cm^2$ ）の比抵抗を測定した。その結果 $1.5 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$ であり優れた導電性を示した。この粉末の組成は $Sr_{0.2}La_{0.8}CoO_3$ であった。また、比表面積は $7.3m^2/g$ であり、平均一次粒子径は $0.14\mu m$ であった。

【0007】

【実施例2】 酢酸ランタン 1.5 水和物 $495g$ と酢酸ストロンチウム 1.5 水和物 $3.13g$ と酢酸コバルト 4 水和物 $349.3g$ を 31 に溶解して均一混合水溶液とし、実施例1と同様に噴霧乾燥した後、 $500^{\circ}C$ 、2時間焼成した。ここで得られた粉末を実施例1と同様に粉碎した後、粉末の比抵抗を測定した。その結果、粉

未比抵抗は $8.2 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、この粉末の組成は $\text{Sr}_{0.01}\text{La}_{0.88}\text{CoO}_3$ であった。また、比表面積は $12.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は $0.08 \mu\text{m}$ であった。

【0008】

【実施例3】酢酸ランタン1.5水和物300gと酢酸ストロンチウム1.5水和物125.2gと酢酸コバルト4水和物349.3gを水31に溶解して均一混合水溶液とした。その混合水溶液を噴霧乾燥機に25cc/m inで送り130℃で噴霧乾燥した。その後、電気マップル炉で600℃、2時間焼成した。ここで得られた粉末を粉碎した後、圧粉体(50 kg/cm^2)の比抵抗を測定した。その結果 $6.6 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、実施例1と比較して高い比抵抗値を示した。この粉末の組成は $\text{Sr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{CoO}_3$ であることがX線回折の結果判明した。また、比表面積は $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は $0.07 \mu\text{m}$ であった。

【0009】

【比較例1】酢酸ランタン1.5水和物400gと酢酸ストロンチウム1.5水和物62.6gと酢酸コバルト4水和物349.3gを水31に溶解して均一混合水溶液とした。その混合水溶液を乾燥機に入れて100℃で一晩乾燥した。その後、電気マップル炉で800℃、2時間焼成した。ここで得られた粉末を粉碎した後、圧粉体(50 kg/cm^2)の比抵抗を測定した。その結果 $7.2 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ となり実施例1と比較して高い比抵抗値を示した。この粉末の組成は $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{CoO}_3$ の他に La_2O_3 、 Co_2O_3 、 CoO_3 の混合物であることがX線回折の結果判明した。また、比表面積は $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は $0.25 \mu\text{m}$ であった。

【0010】

【比較例2】炭酸ランタン8水和物702gと炭酸ストロンチウム無水物21.5gと炭酸コバルト無水物86.6gを直径20cm、高さ25cmの磁性ポットに入れ、直径10mmのアルミナボール800gを入れて乾式ボールミル15時間実施した。その後、電気マップル炉で800℃、2時間焼成した。ここで得られた粉末を粉碎した後、圧粉体(50 kg/cm^2)の比抵抗を測定した。その結果 $6.6 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、実施例1と比較して高い比抵抗値を示した。この粉末の組成は $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{CoO}_3$ の他に La_2O_3 、 Co_2O_3 、 CoO_3 の混合物であることがX線回折の結果判明した。また、比表面積は $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は $0.41 \mu\text{m}$ であった。

【0011】

【比較例3】炭酸ランタン8水和物702gと炭酸ストロンチウム無水物21.5gと炭酸コバルト無水物86.6gを直径20cm、高さ25cmの磁性ポットに入れ、直径10mmのアルミナボール800gを入れて乾式ボールミル15時間実施した。その後、電気マップル炉で1200℃、2時間焼成した。ここで得られた粉末を粉碎した後、圧粉体(50 kg/cm^2)の比抵抗を測定した。その結果 $2.7 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、実施例1と比較して高い比抵抗値を示した。この粉末の組成は $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{CoO}_3$ であることがX線回折の結果判明した。また、比表面積は $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均一次粒子径は $0.47 \mu\text{m}$ であった。

【0012】

【発明の効果】本発明の方法は従来の方法で作成したコバルト酸ランタンストロンチウム粉末に比べて電気伝導性に優れ、かつ信頼性の高いコバルト酸ランタンストロンチウム微粉末を提供することができる。